

PCT/EP 03 / 07225

Rec'd PCT/EP 29 DEC 2004

REC'D 19 SEP 2003

WIP PCT

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
EPO - DG 1

Invenzione Industriale

N. MI2002 A 001711

11.09.2003

96



*Si dichiara che l'unita' copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Roma, 11 SET. 2003

IL DIRIGENTE

Paola Giuliano

Dr.ssa Paola Giuliano

Best Available Copy

PCT/EP 03/07225

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione POLIMERI EUROPA S.p.A.Residenza BRINDISI - Via E. Fermi, 4

2) Denominazione

Residenza

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome CAVALIERE Giambattistacod. fiscale 07562850151denominazione studio di appartenenza ENITECNOLOGIE SpA - BREVETTI E LICENZEvia F. MARITANOn. 26città S. DONATO MILANESEcap 20097(prov) MIC. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via

n. 1111

città

cap

(prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) G08Jgruppo/sottogruppo 1111/1111"POLIMERI VINILAROMATICI ESPANDIBILI IN PERLE E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE"ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☐SE ISTANZA: DATA 11/11/11N° PROTOCOLLO 111111

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) LANFREDI Roberto

3)

2) GHIDONI Dario

4)

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R1) NESSUNA

2)

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 117

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

Doc. 2) 0 PROV n. tav. 100

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

Doc. 3) 1 RISX SENZA SENZA SENZA riferimento procura generaleDoc. 4) 1 RIS

designazione inventore

Doc. 5) 0 RIS

documenti di priorità con traduzione in italiano

Doc. 6) 0 RIS

autorizzazione o atto di cessione

Doc. 7) 0

nominativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale lire 188,51 (Centottantotto/51.-)

obbligatorio

COMPILATO IL 11/11/11

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

IL MANDATARIOCONTINUA SI/NO NOIng. Giambattista CAVALIEREDEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANOMILANOcodice 156

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2002A 001711

Reg. A.

L'anno DUEMILAUNO QUEMILADUE

il giorno

11 GIUGNETTO

del mese di

LUGLIOIl(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda; collegata00 oggi aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2002A 001711 REG. ADATA DI DEPOSITO 31/12/2002NUMERO BREVETTO DATA DI RILASCIO / /

D. TITOLO

"POLIMERI VINILAROMATICI ESPANDIBILI IN PERLE E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE"

L. RIASSUNTO

Polimeri vinilaromatici in perle espandibili che comprendono:

a) una matrice ottenuta polimerizzando 50-100% in peso di uno o più monomeri vinilaromatici e 0-50% in peso di almeno un monomero copolimerizzabile;

b) 1-10% in peso, calcolato sul polimero (a), di un agente espandente inglobato nella matrice polimerica;

c) 2 ppm-2% in peso, calcolato sul polimero (a), di un additivo antigrumi, distribuito sulla superficie delle perle, comprendente ossidi dei metalli dei gruppi IB, IIB e VIIIB.

M. DISEGNO



Titolo: Polimeri vinilaromatici espandibili in perle e
procedimento per la loro preparazione

A nome: POLIMERI EUROPA S.p.A. con sede in Brindisi, via Enrico

Fermi 4

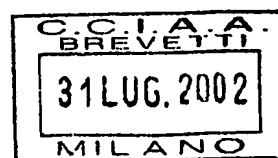
MI 2002A 001711

La presente invenzione si riferisce a polimeri
vinilaromatici espandibili in perle e ad un procedimento per la
loro preparazione.

Più in particolare la presente invenzione si riferisce ad
un polistirene espandibile in perle a ridotta formazione di
grumi ed al procedimento per la sua preparazione.

I polimeri vinilaromatici, e tra questi, in particolare,
il polistirene, sono prodotti noti ed utilizzati da lungo tempo
per preparare articoli compatti e/o espansi che possono essere
utilizzati in diversi settori applicativi, tra i quali i più
importanti sono quelli degli elettrodomestici, trasporti,
edilizia, macchine per ufficio, ecc. Un settore particolarmente
interessante è quello dell'isolamento termico dove i polimeri
vinilaromatici sono utilizzati essenzialmente in forma espansa.
Tali prodotti espansi sono ottenuti facendo rigonfiare in un
pre-espansore le perle di polimero espandibile preventivamente
impregnate con un espandente e nel saldare le particelle
rigonfiate all'interno di uno stampo chiuso mediante
contemporaneo effetto della pressione e della temperatura.

Il rigonfiamento, o pre-espansione, delle particelle è



generalmente realizzato con vapore, o altro gas, mantenuto ad una temperatura leggermente superiore alla temperatura di transizione vetrosa (T_g) del polimero. Durante questa fase le particelle tendono ad appiccicarsi le une alle altre e per evitare questo inconveniente vengono trattate con degli additivi generalmente noti come additivi antigrumi.

GH

E' noto, ad esempio, aggiungere degli stearati metallici, come lo stearato di magnesio. Tale additivo risulta molto efficace nell'evitare l'adesione delle perle durante la fase di pre-espansione ma comporta una scarsa saldabilità in fase di stampaggio durante la preparazione dei manufatti.

Nel brevetto USA 3.520.833 si descrive l'uso della lecitina, aggiunta con l'espandente durante l'impregnazione delle particelle, come additivo antigrumi. La lecitina conferisce purtroppo un inaccettabile odore ai manufatti rendendo problematico il loro impiego.

Nel brevetto USA 3.444.104 si descrive l'impiego di alluminati di calcio e silicio. I grumi, in questo caso, vengono eliminati e la saldatura si mantiene buona. La densità delle perle in espansione risulta essere, però, scadente.

Nel brevetto USA 3.462.293 si descrive l'impiego di un lattice polimerico, ad esempio di polietilene o di copolimero SAN, depositato sulle particelle. Il successivo trattamento di essiccamento del lattice con aria richiede tuttavia tempi lunghi che rendono il processo di preparazione poco adatto per

lo sviluppo industriale.

Nel brevetto europeo 449.065, infine, si descrive l'uso di ossidi quali silice, allumina ed ossido di titanio. Questi prodotti pur avendo una buona capacità contro la formazione di grumi presentano l'inconveniente, come evidenziato di seguito, di ridurre la saldatura delle perle espanse durante la fase di stampaggio.

938

Evidenti sono gli inconvenienti associati a questi sistemi per evitare la formazione di grumi perché penalizzano o la saldatura delle perle espanse, o l'espansione delle perle stesse o perché richiedono processi, ad esempio di essiccamento, troppo elaborati per essere impiegati convenientemente in campo industriale.

La Richiedente ha ora trovato un sistema semplice per eliminare la formazione di agglomerati di perle rigonfiate di polimeri vinilaromatici senza penalizzare la successiva saldatura e/o espandibilità.

Costituiscono, pertanto, oggetto della presente invenzione i polimeri vinilaromatici in perle espandibili che comprendono:

- a) una matrice ottenuta polimerizzando 50-100% in peso di uno o più monomeri vinilaromatici e 0-50% in peso di almeno un monomero copolimerizzabile;
- b) 1-10% in peso, calcolato sul polimero (a), di un agente espandente inglobato nella matrice polimerica;

c) 2 ppm-2% in peso, calcolato sul polimero (a), di un additivo antigrumi, distribuito sulla superficie delle perle, scelto fra gli ossidi dei metalli dei gruppi IB, VIIIB, o fra miscele costituite da ossidi di metalli dei gruppi IB, IIB, VIIIB e gli esteri di acidi grassi C₈-C₂₅ con gli stessi metalli.

438

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione un procedimento per la preparazione di polimeri vinilaromatici in perle espandibili che comprende:

- polimerizzare 50-100% in peso di uno o più monomeri vinilaromatici e 0-50% in peso di almeno un monomero copolimerizzabile;
- inglobare nella matrice polimerica un agente espandente; e
- distribuire sulla superficie delle perle ottenute 2 ppm-2% in peso, calcolato sul polimero, di un additivo antigrumi scelto fra gli ossidi dei metalli dei gruppi IB, VIIIB, o fra miscele costituite da ossidi di metalli dei gruppi IB, IIB, VIIIB e gli esteri di acidi grassi C₈-C₂₅ con gli stessi metalli.



Secondo la presente invenzione, i polimeri vinilaromatici possono essere ottenuti con un procedimento di polimerizzazione in sospensione acquosa o in massa continua. In particolare, la polimerizzazione in sospensione del monomero vinilaromatico viene realizzata in condizioni ed in presenza di additivi ben noti nell'arte. Oltre all'agente di sospensione, scelto fra i

sali inorganici insolubili, ad esempio di calcio o magnesio come il fosfato tricalcico o il fosfato di magnesio, o fra i sospendenti organici come il polivinilpirrolidone, la polimerizzazione è condotta in presenza di un sistema iniziatore e di un sistema espandente.

Il sistema iniziatore comprende generalmente due perossidi, uno con tempo di dimezzamento di un'ora a 85-95°C e l'altro con un tempo di dimezzamento di un'ora a 110-120°C. Esempi di tali iniziatori sono il benzoilperossido ed il terbutilperbenzoato.

Qualsiasi agente espandente in grado di essere inglobato nella matrice polimerica può essere utilizzato in combinazione con i polimeri vinilaromatici della presente invenzione. In generale, si impiegano sostanze liquide con punto di ebollizione compreso fra 10 e 100°C, preferibilmente fra 20 e 80°C. Esempi tipici sono gli idrocarburi alifatici, i freon, l'anidride carbonica, l'acqua, ecc.

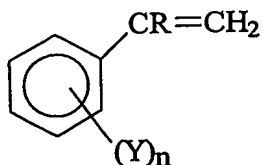
L'agente espandente, può essere aggiunto al polimero durante la fase di polimerizzazione in sospensione o, in alternativa, per impregnazione delle perle prodotte a fine polimerizzazione o per iniezione nel polimero fuso secondo il procedimento di preparazione in massa continua. Al termine dell'aggiunta si ottiene un polimero sotto forma di perle che possono essere trasformate per produrre articoli espansi di densità compresa fra 5 e 50 g/l, preferibilmente tra 8 e 25

g/l, con eccellente capacità di isolamento termico. Allo scopo di favorire la ritenzione dell'agente espandente nella matrice polimerica, si possono utilizzare anche additivi in grado di formare dei legami sia di tipo debole (ad esempio ponti di idrogeno) che forte (ad esempio addotti acido-base) con l'espandente. Esempi di tali additivi sono l'alcool metilico, l'alcool isopropilico, il diottilftalato, il dimetilcarbonato, composti contenenti un gruppo amminico, ecc. Questi additivi vengono generalmente aggiunti durante la polimerizzazione e/o inglobati nel polimero insieme all'agente espandente.

638

Gli agenti di espansione sono aggiunti preferibilmente durante la fase di polimerizzazione e sono scelti fra gli idrocarburi alifatici o cicloalifatici contenenti da 3 a 6 atomi di carbonio come n-pentano, iso-pentano, ciclopentano o loro miscele; i derivati alogenati di idrocarburi alifatici contenenti da 1 a 3 atomi di carbonio come, ad esempio, diclorodifluorometano, 1,2,2-trifluoroetano, 1,1,2-trifluoroetano; anidride carbonica ed acqua.

Con il termine "monomero vinilaromatico", come usato nella presente descrizione e nelle rivendicazioni, si intende essenzialmente un prodotto che risponde alla seguente formula generale:



(I)

in cui n è zero o un intero compreso fra 1 e 5, R è un atomo di idrogeno o un metile e Y è un alogeno, come cloro o bromo, o un radicale alchilico o alcossilico avente da 1 a 4 atomi di carbonio.

Esempi di monomeri vinilaromatici aventi la formula generale identificata sopra sono: stirene, α -metilstirene, metilstirene, etilstirene, butilstirene, dimetilstirene, mono-, di-, tri-, tetra- e penta-clorostirene, bromo-stirene, metossi-stirene, acetossi-stirene, ecc. Monomeri vinilaromatici preferiti sono lo stirene e α -metilstirene.

I monomeri vinilaromatici di formula generale (I) possono essere utilizzati da soli o in miscela fino al 50% in peso con altri monomeri copolimerizzabili. Esempi di tali monomeri sono l'acido (met)acrilico, gli esteri alchilici C_1 - C_4 dell'acido (met)acrilico come metil acrilato, metilmetacrilato, etil acrilato, etilmetacrilato, isopropil acrilato, butil acrilato, le ammidi ed i nitrili dell'acido (met)acrilico come acrilammide, metacrilammide, acrilonitrile, metacrilonitrile, il butadiene, l'etilene, il divinilbenzene, l'anidride maleica, ecc. Monomeri copolimerizzabili preferiti sono acrilonitrile e metilmetacrilato.

Il polimero, o copolimero, vinilaromatico che si ottiene ha un peso molecolare medio M_w compreso fra 50.000 e 250.000, preferibilmente fra 70.000 e 200.000. In generale, maggiori dettagli sul procedimento per la preparazione di polimeri

vinilaromatici espandibili in soluzione acquosa o, più in generale, sulla polimerizzazione in sospensione si possono trovare in Journal of Macromolecular Science, Review in Macromolecular Chemistry and Physics C31 (263) 215-299 (1991) o nella domanda di brevetto internazionale WO 98/51734.

I polimeri vinilaromatici espandibili oggetto della presente invenzione possono essere addizionati ulteriormente con i convenzionali additivi, generalmente impiegati con i materiali commerciali, quali pigmenti, agenti stabilizzanti, agenti antifiamma, antistatici, agenti distaccanti, antiurtizzanti, ecc. In particolare, è preferibile aggiungere durante la polimerizzazione cariche minerali di materiali atermi, come grafite, o rifrangenti, come biossido di titanio, in quantità compresa fra 0,05 e 25% in peso, calcolato sul polimero risultante.

Al termine della polimerizzazione in sospensione si ottengono delle perle di polimero sostanzialmente sferiche con diametro medio compreso fra 0,2 e 2 mm, all'interno delle quali l'agente espandente risulta omogeneamente disperso.

Per migliorare la stabilità della sospensione, è possibile incrementare la viscosità della soluzione reagente sciogliendo nella stessa del polimero vinilaromatico, in concentrazione compresa fra 1 e 30% in peso, preferibilmente fra 5 e 20%, calcolata sul solo monomero. La soluzione si può ottenere sia sciogliendo nella miscela reagente un polimero



preformato (ad esempio polimero fresco o scarti di precedenti polimerizzazioni e/o espansioni) sia pre-polimerizzando in massa il monomero, o miscela di monomeri, fino ad ottenere le concentrazioni menzionate precedentemente, e poi continuando la polimerizzazione in sospensione acquosa in presenza dei restanti additivi.

Terminata la polimerizzazione, le perle vengono scaricate dal reattore di polimerizzazione, lavate ed essiccate.

Le perle prodotte sono sottoposte ai pre-trattamenti generalmente applicati ai materiali tradizionali e che consistono essenzialmente nel:

1. ricoprire le perle con un agente liquido antistatico come le ammine, le alchilammine terziarie, i copolimeri ossido di etilene-ossido di propilene, ecc. Tale agente serve per far aderire il coating e per facilitare la vagliatura delle perle preparate in sospensione;
2. applicare su tali perle il coating costituito essenzialmente da una miscela di mono-, di- e tri-esteri della glicerina (o altri alcoli) con acidi grassi; e
3. distribuire sulla superficie delle perle l'additivo antigrumi scelto preferibilmente tra le polveri degli ossidi di ferro (Fe_2O_3), di rame (CuO) e di zinco (ZnO), eventualmente in miscela con i corrispondenti esteri di acidi grassi come l'acido stearico, l'acido palmitico, l'acido miristico ecc. Generalmente l'additivo antigrumi è

utilizzato sotto forma di polveri con granulometria media compresa fra 0,1 e 50 μm .

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa di seguito si riportano alcuni esempi illustrativi e non limitativi.

Esempio di confronto 1

In un reattore da 2 litri dotato di agitatore sono state caricate 100 parti di stirene monomero, 0,30 parti di benzoilperossido, 0,15 parti di terbutilperbenzoato, 100 parti di acqua demineralizzata, 0,2 parti di tricalciofosfato e 20 ppm di dodecilbenzensolfonato sodico.

La miscela è stata quindi scaldata a 90°C per 4 ore e a 125°C per altre 6 ore.

L'agente espandente (7 parti di n-pentano) è stato aggiunto durante la salita da 90 a 125°C.

Alla fine della polimerizzazione le perle sono state centrifugate, lavate con acqua, essiccate con aria a temperatura ambiente.

Le perle di polimero espandibile così prodotte sono state additivate con 0,02% di dietanol alchil ammina e vagliate separando la frazione con un diametro compreso tra 0,4 e 0,6 mm.

La frazione viene quindi additivata con 0,25% di glicerilmonostearato e con 0,1% di stearato di magnesio.

Il prodotto viene pre-espanso il giorno dopo con vapore

438

alla temperatura di 100°C alla densità di 20 g/l valutando la quantità di grumi, risultata praticamente nulla.

Le perle espanse vengono quindi maturate per un giorno ed utilizzate il giorno successivo per lo stampaggio di cassette (spessore 20 mm) alla pressione di 0,5 bar. La saldatura delle perle è risultata del 5%.

438

Esempio di confronto 2

Le perle polimerizzate secondo l'esempio di confronto 1 sono state lubrificate con 0,02% di dietanol alchil ammina e vagliate separando la frazione con un diametro compreso tra 0,4 e 0,6 mm.

La frazione viene quindi additivata con 0,25% di glicerilmonostearato e con 0,1% di stearato di zinco.

Il prodotto viene pre-espanso il giorno dopo con vapore alla temperatura di 100°C alla densità di 20 g/l valutando la quantità di grumi, risultata pari al 3%.

Le perle espanse vengono quindi maturate per un giorno ed utilizzate il giorno successivo per lo stampaggio di cassette (spessore 20 mm) alla pressione di 0,5 bar. La saldatura delle perle è risultata pari al 40%.

Esempio di confronto 3

Le perle polimerizzate secondo l'esempio di confronto 1 sono state lubrificate con 0,02% di dietanol alchil ammina e vagliate separando la frazione con un diametro compreso tra 0,4 e 0,6 mm.

La frazione viene quindi additivata con 0,25% di glicerilmonostearato e con 0,1% di silice Sipernat D 17 (diametro di 10 μ m) della Degussa.

Il prodotto viene pre-espanso il giorno dopo con vapore alla temperatura di 100°C alla densità di 20 g/l valutando la quantità di grumi, risultati assenti.

Le perle espanse vengono quindi maturate per un giorno ed utilizzate il giorno successivo per lo stampaggio di cassette (spessore 20 mm) alla pressione di 0,5 bar, misurando la saldatura delle perle che è risultata pari al 5%.

Esempio di confronto 4

Le perle polimerizzate secondo l'esempio di confronto 1 sono state lubrificate con 0,02% di dietanol alchil ammina e vagliate separando la frazione con un diametro compreso tra 0 e 0,6 mm.

La frazione viene quindi additivata con 0,25% di glicerilmonostearato e con 0,1% di allumina, con diametro < 10 μ m, commercializzata dalla Aldrich.

Il prodotto viene pre-espanso il giorno dopo con vapore alla temperatura di 100°C alla densità di 20 g/l valutando la quantità di grumi, risultati assenti.

Le perle espanse vengono quindi maturate per un giorno ed utilizzate il giorno successivo per lo stampaggio di cassette (spessore 20 mm) alla pressione di 0,5 bar. La saldatura delle perle è risultata pari al 5%.



ESEMPIO 1

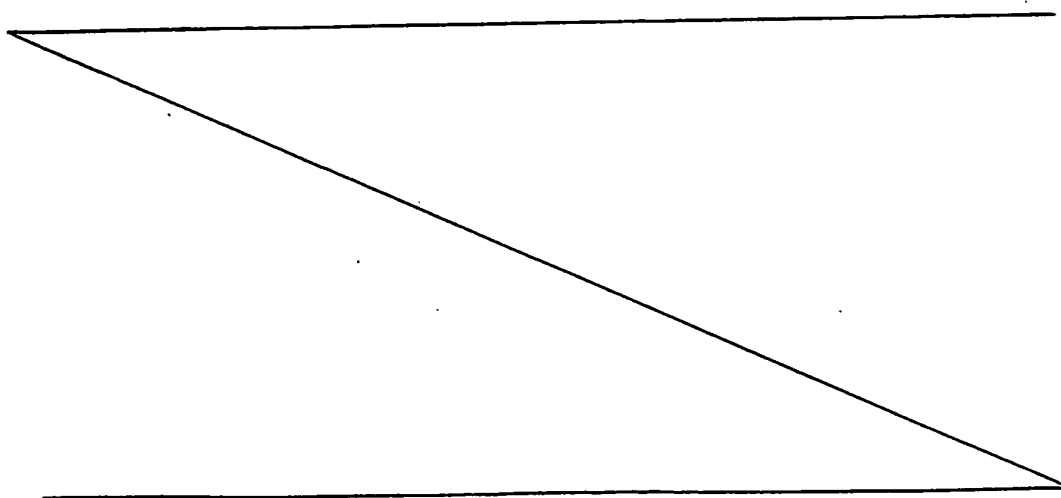
L'esempio di confronto 2 viene ripetuto riducendo lo stearato di zinco a 0,05% ed aggiungendo 0,05% di ossido di zinco. I grumi sono risultati assenti e la saldatura ottima, pari al 70%.

ESEMPIO 2

L'esempio di confronto 1 viene ripetuto sostituendo lo stearato di magnesio con 5 ppm di ossido ferrico in polvere, prodotto dalla Aldrich, con un diametro medio delle particelle di circa 1 μm . I grumi sono risultati assenti e la saldatura ottima, pari all'80%.

Esempio 3

L'esempio di confronto 1 viene ripetuto sostituendo lo stearato di magnesio con 5 ppm di ossido di rame (CuO) in polvere, prodotto dalla Aldrich, con un diametro medio delle particelle $< 5 \mu\text{m}$. I grumi sono risultati assenti e la saldatura ottima, pari al 70%.



RIVENDICAZIONI

1. Polimeri vinilaromatici in perle espandibili che comprendono:

- a) una matrice ottenuta polimerizzando 50-100% in peso di uno o più monomeri vinilaromatici e 0-50% in peso di almeno un monomero copolimerizzabile;
- b) 1-10% in peso, calcolato sul polimero (a), di un agente espandente inglobato nella matrice polimerica;
- c) 2 ppm-2% in peso, calcolato sul polimero (a), di un additivo antigrumi, distribuito sulla superficie delle perle, scelto fra gli ossidi dei metalli dei gruppi IB, VIIIB, o fra miscele costituite da ossidi di metalli dei gruppi IB, IIB, VIIIB e gli esteri di acidi grassi C₈-C₂₅ con gli stessi metalli.

2. Polimeri vinilaromatici in perle espandibili secondo la rivendicazione 1, aventi peso molecolare medio Mw compreso fra 50.000 e 250.000.

3. Polimeri vinilaromatici in perle espandibili secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui le perle sono sostanzialmente sferiche con un diametro medio compreso fra 0,2 e 2 mm.

4. Procedimento per la preparazione di polimeri vinilaromatici in perle espandibili che comprende:

- polimerizzare 50-100% in peso di uno o più monomeri vinilaromatici e 0-50% in peso di almeno un monomero copolimerizzabile;

938

- inglobare nella matrice polimerica un agente espandente; e
- distribuire sulla superficie delle perle ottenute 2 ppm-2% in peso, calcolato sul polimero, di un additivo antigrumi scelto fra gli ossidi dei metalli dei gruppi IB, VIIIB, o fra miscele costituite da ossidi di metalli dei gruppi IB, IIB, VIIIB e gli esteri di acidi grassi C₈-C₂₅ con gli stessi metalli.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, in cui la polimerizzazione è condotta in sospensione acquosa o in massa continua.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 4 o 5, in cui la polimerizzazione è condotta in sospensione in presenza di un agente di sospensione, di un sistema iniziatore e di un sistema espandente.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui il sistema espandente è costituito da sostanze liquide con punto di ebollizione compreso fra 10 e 100°C.

8. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 4 a 7 che comprende:

1. ricoprire le perle con un agente liquido antistatico scelto fra le ammine, le alchilammine terziarie, i copolimeri ossido di etilene-ossido di propilene;
2. applicare su tali perle il coating costituito essenzialmente da una miscela di mono-, di- e tri-esteri della glicerina (o altri alcoli) con acidi grassi; e

3. distribuire sulla superficie delle perle l'additivo antigrumi scelto tra le polveri degli ossidi di ferro (Fe_2O_3), di rame (CuO) e di zinco (ZnO), eventualmente in miscela con i corrispondenti esteri di acidi grassi.
9. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 4 a 8, in cui l'additivo antigrumi è utilizzato sotto forma di polveri con granulometria media compresa fra 0,1 e 50 μm .

Milano, **31 LUG. 2002**

GBC

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

